

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 697 386 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(51) Int. Cl.⁶: **C07B 63/04**

(21) Anmeldenummer: **95110603.8**

(22) Anmeldetag: **07.07.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: 19.08.1994 DE 4429485

27.04.1995 DE 19515450

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Keil, Thomas, Dr.
D-46236 Bottrop (DE)
- Helpap, Bernd, Dr.
D-45665 Recklinghausen (DE)
- Kaufhold, Manfred, Dr.
D-45770 Marl (DE)

(54) **Inhibierung der Polymerisation von vinylaromatischen oder vinylaliphatischen Verbindungen**

(57) Es wird ein Verfahren zum Inhibieren der Polymerisation von vinylaromatischen und vinylaliphatischen Verbindungen bei erhöhter Temperatur unter Luftausschluß beschrieben. Als Inhibitor wird dabei 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl allein oder in Mischungen mit p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol eingesetzt.

EP 0 697 386 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung der Polymerisation von vinylaromatischen oder vinylaliphatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, während der Destillation.

5 Styrol dient als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Polystyrol und Mischpolymerisaten. Aufgrund des unvollständigen Umsatzes und der Bildung von Nebenbestandteilen bei der Herstellung von Styrol ist eine destillative Trennung notwendig. Da das Styrol bei den Temperaturen der Destillation leicht thermisch polymerisiert, muß dem Prozeß ein Inhibitor zugeführt werden. Solche Inhibitoren, wie z. B. Nitrophenole, Nitrosophenole, p-tert.-Butylbrenzcatechin oder Schwefel, sind bekannt und werden auch großtechnisch eingesetzt. Aus den Schriften US-PS 4 967 027 und EP-B-0
10 229 515 kann weiter entnommen werden, daß auch Kombinationen verschiedener Inhibitoren eingesetzt werden können.

Wegen der thermischen Empfindlichkeit wird Styrol großtechnisch ausnahmslos im Vakuum destilliert. Es ist bekannt, daß die meisten Inhibitoren für ihre Wirksamkeit die Gegenwart von Sauerstoff benötigen. Hierdurch ergibt sich grundsätzlich das Problem, in einer vakuumbetriebenen Kolonne genügend Sauerstoff bereitzustellen.

15 Es besteht somit ein Bedarf nach neuen Polymerisationsinhibitoren für vinylaromatische oder vinylaliphatische Verbindungen, die unter erhöhten Temperaturen, wie sie unter Destillationsbedingungen angewendet werden, geeignet sind und die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Inhibitoren 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (HTMPO) und 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (AA-TEMPO) allein oder in Kombination mit p-Nitrosophenol
20 oder 2-Methyl-4-nitrosophenol auch unter Sauerstoffausschluß gute Inhibitoreigenschaften bei der Inhibierung der Polymerisation von vinylaromatischen oder vinylaliphatischen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen aufweisen.

In der Patentschrift DE 28 04 449 wird allgemein auf die Wirksamkeit von Nitrosoverbindungen bei der Vakuumdestillation von vinylaromatischen Monomerverbindungen hingewiesen. Das dort geschützte 2.6-Dinitro-p-kresol hat wie auch allgemein andere Nitrokresole den Nachteil, daß es sich bei diesen Verbindungen um Retarder handelt. Retarder
25 verlangsamen die Polymerbildung, können sie aber nicht vollständig verhindern, so daß immer geringe Mengen Polymer gebildet werden. Im Gegensatz zu den Retardern verhindern Inhibitoren je nach ihrer Wirksamkeit die Polymerbildung vollständig über einen bestimmten Zeitraum, sind aber danach wirkungslos.

Das HTMPO und das AA-TEMPO sind als Radikalfänger in der radikalinduzierten Styrolpolymerisation bekannt. Überraschend war jedoch die außergewöhnlich gute inhibierende Wirkung bei der Styroldestillation im Vakuum. Weiterhin wurde überraschend festgestellt, daß die Kombinationen von 2-Methyl-4-nitrosophenol/HTMPO, p-Nitrosophenol/HTMPO, 2-Methyl-4-nitrosophenol/AA-TEMPO und p-Nitrosophenol/AA-TEMPO sowohl unter Sauerstoff als auch ohne Sauerstoff synergistische Effekte in der Inhibitorwirkung zeigen, d. h. die Wirkung der Mischungen besser ist als die Wirkungen von HTMPO oder AA-TEMPO allein. Ein besonders starker Synergismus besteht bei der Kombination p-Nitrosophenol/HTMPO oder p-Nitrosophenol/AA-TEMPO. Hier wirkt eine 50%ige Mischung außergewöhnlich gut.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren können Styrol, substituierte Styrole (z. B. α -Methylstyrol), Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Divinylbenzol verwendet werden.

Die größte Wirksamkeit erreichen die erfindungsgemäßen Inhibitoren oder die erfindungsgemäßen Inhibitormischungen bei Temperaturen von 90 bis 140 °C, vorzugsweise von 100 bis 120 °C. Die zugefügte Menge an Inhibitor kann in Abhängigkeit von den Destillationsbedingungen variieren. Gewöhnlich ist das Maß an Stabilisierung proportional
40 zur zugefügten Inhibitormenge.

Es wurde festgestellt, daß HTMPO oder AA-TEMPO allein oder in Kombination mit p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol in Mengen von 50 bis 200 ppm, vorzugsweise in Mengen von 100 bis 150 ppm, bezogen auf die vinylaromatische oder vinylaliphatische Verbindung, die besten Ergebnisse liefern.

Dieses hängt vor allem von der Temperatur der Destillationsmischung und dem gewünschten Maß der Inhibierung ab.

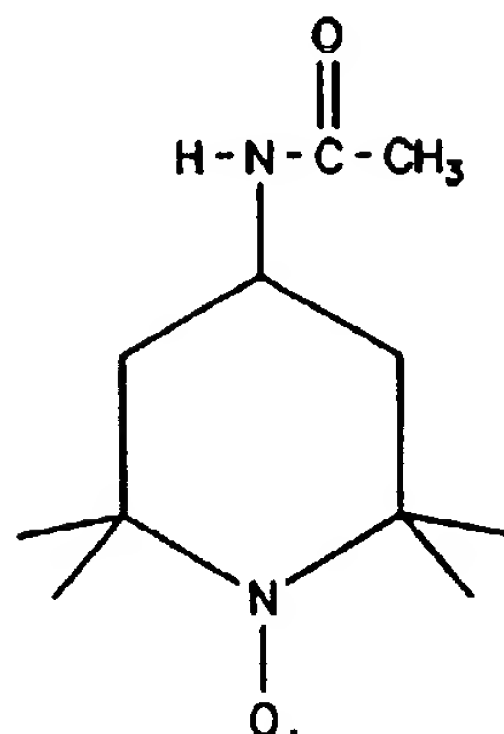
45 Wird das HTMPO oder AA-TEMPO mit p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol eingesetzt, so beträgt das Mischungsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 50 : 50.

50

55

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Inhibitoren ist in der Literatur bekannt (z. B. DE-OS 42 19 459 und Annalen 417, S. 120).

AA-TEMPO



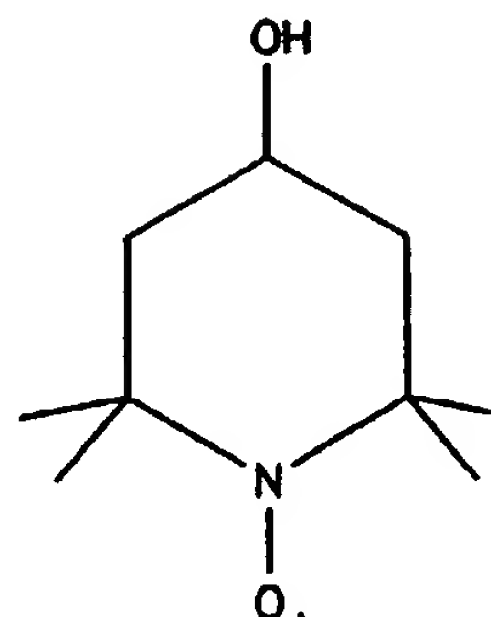
4-Acetylamino-2.2.6.6.-
tetramethylpiperidin-
N-oxyl

Smp = 143 °C

weiß-orange

Farbe

HTMPO



4-Hydroxy-2.2.6.6.-
tetramethylpiperidin-
N-oxyl

Smp = 64 - 67 °C

gelb-orange

Beispiele

Die Wirksamkeit der Inhibitoren bzw. Mischungen von Inhibitoren wurde durch gravimetrische Polymerbestimmung gemäß nachfolgender Vorschrift ermittelt:

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 300 ml frisch destilliertes Styrol zusammen mit dem zu untersuchenden Inhibitor unter Rühren auf 110 °C erhitzt und die Zeit aufgenommen. In Abständen werden Proben gezogen und der Polymergehalt durch Ausfällen mit Methanol gravimetrisch bestimmt. Man erhält so "Polymer über Zeit"-Kurven, wobei die Zeit bis zum Erreichen eines Polymergehaltes von 3 % als Maß für die Wirksamkeit des Inhibitors bzw. der Inhibitormischung gewählt wurde. Die Versuche wurden unter Stickstoff (ständiges Einperlen von Stickstoff) durchgeführt. Die Ergebnisse

sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Verweilzeiten von Styrol bei 110 °C bis zu einem Polymergehalt von 3 % unter Stickstoff bei Einsatz verschiedener Inhibitoren		
Inhibitor		Verweilzeit bis 3 % Polymerbildung
Styrol nicht inhibiert		48 min
HTMPO	50 ppm	107 min
HTMPO	100 ppm	128 min
p-Nitrosophenol	50 ppm	122 min
p-Nitrosophenol	100 ppm	176 min
2-Methyl-4-nitrosophenol	50 ppm	169 min
HTMPO / p-Nitrosophenol	50 ppm 50 ppm	184 min
HTMPO / 2-Methyl-4-nitrosophenol	50 ppm 50 ppm	197 min
AA-TEMPO	50 ppm	102 min
AA-TEMPO	100 ppm	123 min
AA-TEMPO / 2-Methyl-4-nitrosophenol	50 ppm 50 ppm	184 min
AA-TEMPO / 2-Methyl-4-nitrosophenol	75 ppm 25 ppm	162 min
AA-TEMPO / p-Nitrosophenol	50 ppm 50 ppm	169 min

Das HTMPO + das AA-TEMPO haben außerdem gegenüber den Nitrosophenolen den Vorteil der besseren Lagerstabilität und der geringeren Toxizität, außerdem neigen sie nicht zu spontanen Zersetzungen.

Patentansprüche

- Verfahren zum Inhibieren der Polymerisation von vinylaromatischen oder vinylaliphatischen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen und unter Luftausschluß durch Zugabe eines Inhibitors oder einer Inhibitormischung, dadurch gekennzeichnet, daß als Inhibitor 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl allein oder in Mischungen mit p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol eingesetzt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl zu p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol 90 : 10 bis 10 : 90 beträgt.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl zu p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol 50 : 50 beträgt.
- Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder die Mischungen aus 4-Hydroxy-2.2.6.6-tetrame-

EP 0 697 386 A1

thylpiperidin-N-oxyl und p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol in Mengen von 50 bis 200 ppm, bezogen auf die vinylaromatische oder vinylaliphatische Verbindung, eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder die Mischungen aus 4-Acetylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin-N-oxyl und p-Nitrosophenol oder 2-Methyl-4-nitrosophenol in Mengen von 50 bis 200 ppm, bezogen auf die vinylaromatische oder vinylaliphatische Verbindung, eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Inhibitor oder die Inhibitormischung bei Temperaturen von 90 bis 140 °C wirksam ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 0603

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-4 670 131 (FERRELL) * Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 12 *	1	C07B63/04
A	US-A-5 322 960 (SAKAMOTO ET AL) ---		
A	US-A-5 254 760 (WINTER ET AL) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07C C07B C07D
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		27.Oktober 1995	
Prüfer		Van Geyt, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)